

Catalysts, method of preparing these catalysts and method of using said catalysts.

Patent Number: * EP0277004
 Publication date: 1988-08-03
 Inventor(s): TURNER HOWARD WILLIAM
 Applicant(s):: EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)
 Requested Patent: * WO8805793
 Application Number: EP19880300699 19880127
 Priority Number(s): US19870008800 19870130; US19870133480 19871222
 IPC Classification: C07F17/00 ; C08F4/64 ; C08F4/76 ; C08F10/00
 EC Classification: C08F10/00, C07F17/00
 Equivalents: AU1245288, AU617990, BR8805026, CA1339142, CZ8800579, DE3855666D, DE3856424D,
 DE3856424T, ES2094174T, ES2150931T, * FI101477B, FI884487, * HU211065, IL85097,
 * JP11255814, * JP11255815, JP1502036T, JP2918193B2, JP2953686B2, JP2965572B2,
 JP3119304B2, JP3119305B2, * JP8034809, * JP8034810, KR9615192, NO179589B,
 NO179589C, PL270367, * PT86672, RU2062649, RU2139291, YU16288, YU178689

Abstract

A catalyst is prepared by combining a first compound consisting of a bis(cyclopentadienyl)metal compound having one of the following general formulae: 1. (A-Cp)MX₁X₂ 2. (A-Cp)M @@@@'2 3. (A-Cp)ML 4. (Cp*)(Cp @@@@X1 Wherein: M is a metal selected from the Group consisting of titanium, zirconium and hafnium; (A-Cp) is either (Cp) (Cp*) or Cp-A'-Cp* and Cp and Cp* are the same or different substituted or unsubstituted cyclopentadienyl radicals; A' is a covalent bridging group; L is an olefin, diolefin or aryne ligand; X₁ and X₂ are, independently, selected from the group consisting of hydride radicals, hydrocarbyl radicals, substituted-hydrocarbyl radicals, organometalloid radicals and the like; X'1 and X'2 are joined and bound to the metal atom to form a metallacycle, in which the metal atom, X'1 and X'2 form a hydrocarbocyclic ring containing from about 3 to about 20 carbon atoms; and R is a substituent on one of the cyclopentadienyl radicals which is also bound to the metal atom. With a second compound which is an ion exchange compound comprising a cation which will irreversibly react with a ligand on said first component and an anion which is a single coordination complex comprising a plurality of lipophilic radicals covalently coordinated to and shielding a central charge-bearing metal or metalloid atom, which anion is bulky and stable to reactions involving the cation of the second component. Upon combination of the first and second components, the cation of the second component reacts with one of the ligands of the first component, thereby generating an ion pair consisting of a Group IV-B metal cation with a formal coordination number of 3 and a valence of +4 and the aforementioned anion, which anion is compatible with and noncoordinating towards the metal cation formed from the first component. Suitable second components may be represented by the following general formula: [(L'-H)<+>]d[(M')Q1Q2...Qn]<-> Wherein: L' is a neutral Lewis base; H is a hydrogen atom; [L'-H] is a Bronsted acid; M' is a metal or metalloid selected from the Groups subtended by Groups V-B to V-A of the Periodic Table of the Elements; ie., Groups V-B, VI-B, VII-B, VIII, I-B, II-B, III-A, IV-A and V-A; Q1 to Qn are selected, independently, from the Group consisting of hydride radicals, dialkylamido radicals, alkoxide and aryloxide radicals, hydrocarbyl and substituted-hydrocarbyl radicals and organometalloid radicals and any one, but not more than one, of Q1 to Qn may be a halide radical - the remaining Q1 to Qn being, independently, selected from the foregoing radicals; m is an integer from 1 to 7; n is an integer from 2 to 8; and n - m = d. Many of the catalysts thus formed are stable and isolable and may be recovered and stored. The catalysts may be preformed and then used to polymerize olefins, diolefins and/or acetylenically unsaturated compounds either alone or in combination with each other or with other monomers or the catalysts may be formed in situ during polymerization by adding the separate components to the polymerization reaction. The catalyst will be formed when the two components are combined in a suitable solvent or diluent at a temperature within the range from about -100 DEG C to about 300 DEG C. The catalysts thus prepared afford better control of polymer molecular weight and are not subject to equilibrium reversal. The catalysts thus produced are also less pyrophoric than the more conventional Ziegler-Natta olefin polymerization catalysts. Certain of the catalysts also yield homopolymers of alpha -olefins having relatively high molecular weights. Certain of these catalysts also yield copolymers containing significantly more comonomer, many of which copolymers will be elastomeric.

⑫ 公表特許公報 (A)

平1-502036

⑬ 公表 平成1年(1989)7月13日

⑤ Int. Cl.¹
C 08 F 10/00
4/64

識別記号
MFG

庁内整理番号
8319-4J

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3 (3)

(全 20 頁)

④ 発明の名称 触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

② 特 願 昭63-501583

④ 翻訳文提出日 昭63(1988)9月27日

⑤ ⑥ 出 願 昭63(1988)1月27日

⑤ 国際出願 PCT/US88/00223

優先権主張 ② 1987年1月30日 ③ 米国(US)①008800
② 1987年12月22日 ③ 米国(US)①133480

⑥ 国際公開番号 WO88/05793

⑦ 国際公開日 昭63(1988)8月11日

⑧ 発明者 ターナー、ハワード・ウイリアム アメリカ合衆国77598テキサス州ウェブスター、エルダー・グレン

⑨ 発明者 ラトキー、グリゴリー・ジョージ アメリカ合衆国77062テキサス州ヒューストン、スペース・センター・ブルバード 15900、エヌ-2

⑩ 出願人 エクソン・ケミカル・バテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900

⑪ 代理人 弁理士 山崎 行造 外3名

⑫ 指定国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU

摘要(内容に変更なし)

請求の範囲

1. (a) プロトンと反応し得る最低1種の置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物から成り、その金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低1種類の第一化合物と、プロトンを与えることのできるカチオンおよび共有結合で配位した複数の親油性基から成り、中心の電荷をもった金属またはメタロイド原子をおおう単独の配位錯化合物であって、かさが大きく、不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することのできるアニオンから成る最低1種類の第二化合物とを、適当な溶媒または希釈剤中に結合し；

(b) 脱離(a)における接觸を、第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが上記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物に含まれる置換基と反応できるだけの十分な時間経け；

(c) 活性触媒を直接生成物として、または1種類またはそれ以上の直接生成物の分解産物として、脱離(b)から回収する。

各脱離から成る触媒の製法。

2. 上記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物が次の一般式によってあらわされ：

1. $(A - Cp) MX_1 X_2$

2. $(A - Cp) MX'_1 X'_2$

3. $(A - Cp) ML$ および / または

4. $(Cp^*) (CpB) MX_1$

ここで：

Mはチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属で；

(A-Cp)は $(Cp)(Cp^*)$ または $Cp - A' - Cp^*$ で、CpおよびCp^{*}は同じかまたは異なる置換または未置換シクロペンタジエニル基で；

A'は共有結合の架橋基；

Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアリインリガンド；

X₁ および X₂ はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から独立的に選択され；

X'₁ および X'₂ は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここで金属原子、X'₁ および X'₂ は、約3から約20箇の炭素原子を含む炭化水素環を形成し；Rは、金属原子にも結合する、シクロペンタジエニル基の一つの上にある置換基である

請求項1に記載の方法。

3. 上記第二化合物が一般式

$[(L' - B)^n] d [(M')^{n'} Q_1 Q_2 \dots Q_n]^{d-n}$

によってあらわされ、

ここで：

Lは中性ルイス塩基；

Bは水素原子；

[L' - B]⁺ はブレンステッド酸；

M' は元素周期表の第V-B～V-A族の範囲内にある群、すなわち族V-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-A族から選択される金属またはメタロイドであり；

Q₁～Q_m は、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシドおよびアリールオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基および有機メタロイド基から成る群から独立的に選択され、Q₁～Q_m のいづれか、だがせいぜい 1 つがハイドライド基で、残る Q₁～Q_m が上記の基から独立的に選択され；m は 1～7 の整数で；

n は 2～8 までの整数で；n-a-d である

請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

4. 上記第二化合物が一般式



であらわされ、

ここで：

L' は中性ルイス塩基；

B は水素原子；

[L' - B]⁺ はブレンステッド酸；

A_{r1} および A_{r2} は安定架橋基によって互いに連結する同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素基であり；X₃ および X₄ は、ハイドライド基、ハ

イド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される。この場合第一化合物は好ましくはビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルであり；或いは第二化合物がトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリル)硝酸およびトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル)硝酸から成る群から選ばれ、この場合第一化合物は好ましくはビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、および(ペントメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルから成る群から選ばれ；或いは第二化合物がトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)硝酸およびN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)硝酸から成る群から選択される請求項 5 に記載の方法。

8. 第一化合物が請求項 2 の一般式 2 をもち、第二化合物がテトラ(置換芳香族)硝酸化合物の三置換アンモニウム塩、好ましくはN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)硝酸で、この場合好ましくは第一化合物が1-ビス(シクロベンタジエニル)チタン-3-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス(シクロベンタジエニル)ジルコン-3-ジメチルシラシクロブタンおよび1-ビス(シクロベンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタンから成る群から選択される請求項 1 乃至 4 のいづれか 1 項に記載の方法。

9. 第一化合物が請求項 2 の一般式 3 を有し、第二化合

リド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される

先行請求項のいづれか 1 項に記載の方法。

5. 第一化合物が請求項 2 に記載の一般式をもち、第二化合物が未置換または置換芳香族硝酸化合物の三置換アンモニウム塩であり、第一化合物は二つの独立的な置換または未置換シクロベンタジエニル基及び二つの低級アルキル置換基または二つのハイドライドを含む任意のビス(シクロベンタジエニル)金属化合物で、その金属は好ましくはジルコニウムまたはハフニウムである先行請求項のいづれか 1 項に記載の方法。

6. 上記第二化合物がトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硝酸で、この場合好ましくは第一化合物がビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルであり；或いは第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硝酸でこの場合に第一化合物は好ましくはビス[1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチルである請求項 5 に記載の方法。

7. 第二化合物が、トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリル)硝酸、トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)硝酸、トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(α,α-ジメチルフェニル)硝酸およびトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(o,α-ジメチルフェニル)硝

物がテトラ(置換芳香族)硝酸化合物の三置換アンモニウム塩、好ましくはトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)硝酸で、この場合好ましくは第一化合物がビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)およびビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)から成る群から選択される請求項 1 乃至 4 のいづれか 1 項に記載の方法。

10. 第一化合物が請求項 2 に記載の一般式 4 を有し、第二化合物がテトラ(置換芳香族)硝酸化合物の三置換アンモニウム塩で、上記第一化合物は好ましくは(ペントメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニルおよび(ペントメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルから成る群から選択されるとき第二化合物は好ましくはトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)硝酸またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硝酸化合物である請求項 1 乃至 4 のいづれか 1 項に記載の方法。

11. 2～約18箇の炭素原子を含むローオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不饱和モノマーおよび/または2～約18箇の炭素原子を含むアセチレン性不饱和化合物を単独で、または互いに組み合わせて、または他のモノマーと組み合わせて重合する方法であって、

特表平1-502036(3)

(a) 2 ~ 約18個の炭素原子を含むオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和化合物を単独で、または互いに組み合わせて、または他のモノマーと組み合わせて、適当な塩基、触媒または希釈剤中で、先行請求項いづれか1項に記載の方法によってあらかじめつくられたか或いは重合中にそのままの場所で(*in situ*)つくられた触媒と接触させ、

(b) 段階(a)の接触を、1種類または複数種類のモノマーの少くも一部を重合させるのに十分な時間経け、

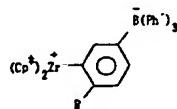
(c) ポリマー生成物を回収する

各段階から成る方法。

12. 請求項1乃至10のいづれか1項に記載の方法によってつくられる触媒。

13. α -オレフィン、ジオレフィン、アセチレン性不飽和モノマーおよびそれらの混合物から成る群から選択されるモノマーを含んで成る、請求項12に記載の触媒で製造されたポリマー。

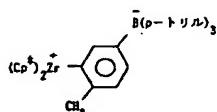
14. 次の一般構造式を有し



ここで：

Cp^{\pm} はペルアルキル置換シクロベンタジエニル基で、ここでアルキル置換基の名々は同じかまたは異なる

ここで Cp^{\pm} は(ペンタメチルシクロベンタジエニル)基であり；または



ここで Cp^{\pm} は(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)基である；を有する

請求項14に記載の物質組成物。

15. 物質組成物として、次の一般式の一つによってあらわされ、

1. $[(A-Cp)Mx_1]_d [(M')^{n'}Q_1 Q_2 \cdots Q_n]^{d'}$
2. $[(A-Cp)Mx_1 L']_d [(M')^{n'}Q_1 Q_2 \cdots Q_n]^{d'}$

ここで：

Mはチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属で；(A-Cp)は(Cp)(Cp^{\pm})または $Cp-A'-Cp^{\pm}$ で、 Cp および Cp^{\pm} は同じかまたは異なる置換または未置換シクロベンタジエニル基で；

A' は共有結合の架橋基；

x_1 はハイドライド基、ヒドロカルビル基；置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、

L' は中性ルイス塩基で；

M' は元素周期表の第V-B~VI-A族の範囲内の群；す

$C_1 - C_{20}$ アルキル基であり；Bは硝素で；

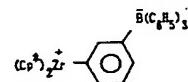
Zrはジルコニウム；

Pb' はフェニルまたはアルキル置換フェニル基で、3つの Pb' の各々は同じかまたは異なり、アルキル置換基は $C_1 - C_{14}$ で；

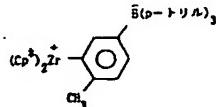
Rは水素または1~約14個の炭素原子を有するアルキル基である

有機金属化合物を含む物質組成物。

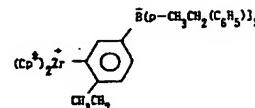
16. 次の一般式：



ここで Cp^{\pm} は(ペンタメチルシクロベンタジエニル)基であり；



ここで Cp^{\pm} は(ペンタメチルシクロベンタジエニル)基であり；



なわち族V-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-Aから選択される金属またはメタロイドで；

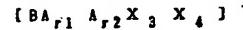
$Q_1 - Q_n$ はハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコシドおよびアリールオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基から成る群から独立的に選択され、 $Q_1 - Q_n$ のいづれか、だがせいぜい1箇がハリド基で、残りの $Q_1 - Q_n$ が上記の基から独立的に選択され；

mは1~7の整数；nは2~8の整数；

a=a-d である

有機金属化合物。

17. アニオンが次の一般式によってあらわされ、



ここで：

Bは原子価状態3の硝素；

A_{r1} および A_{r2} は、安定架橋基によって互いに連結する同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素；および

X_3 および X_4 は、ハイドライド基、ハリド基およびヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される

請求項16に記載の物質組成物。

18. アニオンが未置換テトラ(芳香族)硝素アニオンおよび置換テトラ(芳香族)硝素アニオンから成る群から

添付(内容に変更なし)

明細書

触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の
使用法

これは1987年1月30日提出の米国特許出願第008,800
号の一節組成出願である。

発明の背景

本発明は触媒として有用な物質組成物、これら触媒の製法およびこれら触媒で製造される重合生成物に関するものである。より詳細に述べるならば、本発明は触媒組成物、これら触媒組成物の製法、これら触媒を用いるオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセテレン性不飽和モノマーの重合法およびこれら触媒でつくられるホモポリマーおよびコポリマーに関するものである。

オレフィン重合における可溶性チーグラーナック型触媒の使用は先行技術ではもちろん公知である。概してこれら可溶性系は第IV-B族金属化合物および金属アルキル助触媒、特にアルミニウムアルキル助触媒から成る。これら触媒の亞種は、第IV-B族金属、特にチタニウムのビス(シクロベンタジエニル)化合物を、アルミニウムアルキル助触媒と組み合わせて含む亞種である。可溶性チーグラーナック型オレフィン重合触媒のこの亞種における活性触媒種の実際的構造に関しては推測の域を出ないが、その活性触媒種は、不安定な安定化アニオンの存在下でオレフィンをアルキル化するカチオンまたはその分解産物であるという考え方が概ね容認されるよう

みえる。この理論は先づ最初にブレスロウ(Breslow)およびニューバーグ(Newburg)、およびロング(Long)およびブレスロウによって提唱され、J.Am.Chem.Soc., 1959、81巻、81-88ページおよびJ.Am.Chem.Soc., 1960、82巻、1953-1957ページに掲載の彼等それぞれの論文中に記されている。これら論文に示されるように、種々の研究はチタニウム化合物、すなわちビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジハリド、およびアルミニウムアルキルが触媒または触媒前駆体として用いられるとき、活性触媒種はチタニウムアルキル錯化合物またはそれから誘導される種類であることを示唆した。チタニウム化合物を用いるときイオンが存在するすべてが平面状態で—こともディアチコグスキー(Dyachkovskii)(Vysokomol.Soyed., 1965、7巻114-115ページ)およびディアチコグスキー、シロヴァ(Shilova)およびシロヴ(Shilov)(J.Polym.Sci., C部、1967、2333-2339ページ)によって示唆された。チタニウム化合物を用いるとき活性触媒種がカチオン錯化合物であることはその後アイッシュ(Eisch)等(J.Am.Chem.Soc., 1985、107巻、7219-7221ページ)によっても示唆された。

上記の論文は、活性触媒種がイオン対であり特にIV-B族金属成分がカチオン或いはその分解産物として存在するイオン対であることを教示または示唆し、またこれらの文献はこのような活性触媒種を形成する配位化学を教示または示唆している一方、それら論文のすべては活性

イオン性触媒種を形成するかまたは安定させるためにルイス酸から成る助触媒の使用を教示している。その活性触媒は明らかに二つの中性成分(メタロセンおよびアルミニウムアルキル)のルイス酸-ルイス塩基反応によって形成され、中性の明らかに不活性のアダクトトイオン対、多分活性触媒との間を平衡に導く。この平衡の結果として、活性カチオン触媒種を安定するために存在しなければならないアニオンのための競争がある。この平衡はもちろん可逆的で、そのような逆転は触媒を不活性化する。その上、これまでに考えられた触媒系は常に塩基性不純物が存在すると毒性作用にさらされる。さらに、溶性チーグラーナック型触媒系に使用するためにこれまでに考えられたルイス酸のすべてと言わないまでも多くは、過渡移動期であり、その結果、生成ポリマーの分子量および分子量分布の有効なコントロールを阻害する。さらにまた、これまでに開発された触媒系は共重合プロセス、特にオーオレフィン共重合プロセスに用いた場合、複数の異なるモノマーのかなりの量の挿入、またはそのようなモノマーのランダム分布をして容易にはしない。さらにまた、これまでに考えられた金属アルキル助触媒の、すべてといわないので大部分は高度に自然発火性であり、その結果、使用するには危険である。

上記の触媒は高度に活性ではなく、第IV-B族金属としてジルコニウムまたはハフニウムが用いられるとき、そ

特表平1-502036(5)

これらは既して活性ではない。しかし最近、ジルコニウムおよびハフニウムを含む第IV-B族金属のビス(シクロベンタジエニル)化合物をアルモキサンと共に用いた場合、活性チーグラーナッタ型触媒が形成されることが見出された。公知のように、これらの系、特にジルコニウムを含むこれらの系はいくつかの明らかな長所をもっている。それらの長所としては、前述のビス(シクロベンタジエニル)チタニウム触媒よりもずっと高い活性および従来のチーグラーナッタ触媒によるよりも狭い分子量分布をもったポリマーが製造されることが含まれる。だが、これらの最近開発された触媒系は比較的低い分子量をもった重合生成物を与える。その上これらの最近開発された触媒系は、コポリマーに挿入されるコモノマーの量、またはこの中のそのようなモノマーの相対的分布に影響を与えたかった。さらに、これらの系は、依然として塩基性不純物が存在するとき導性作用にさらされると、効率的に機能するためには望ましくないほど過剰のアルモキサンを必要とする。

アルモキサン助触媒と共に用いられるビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物は、同族体のビス(シクロベンタジエニル)チタニウムまたはジルコニウム触媒と比較するとき、触媒活性、ポリマー分子量、またはコモノマーの挿入の程度または無作為性(randomness)に関して、もしあつたとしてもほんのわずかの長所しか提供しない。これはギアネットti(Gianetti)、ニコレッテ

挿入を容易にし、このようなコポリマー中のこのようなコモノマーの相対的分布を変える触媒系が必要であることも容易に理解される。

発明の概要

今や、先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の上記のおよびその他の欠点のいくつかが、本発明のイオン性触媒のすべてによって排除され、または少くとも減少すること、そして先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の上記のおよびその他の欠点のすべてが、本発明のイオン性触媒のいくつか、およびそれによって提供される改良されたオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不饱和モノマー重合プロセスによって排除されまたは少くとも減少することが発見された。そこで、本発明の目的はオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不饱和モノマーの重合に有用な改良イオン性触媒系を提供することである。本発明のもう一つの目的はこのような改良触媒の型法を提供することである。本発明のその他の目的はこのような改良触媒を用いる改良重合プロセスを提供することである。本発明のもう一つの目的はイオン平衡逆転を受けないこのような改良触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は生成ポリマーの分子量および分子量分布をよりよくコントロールできるこのような改良触媒を提供することである。本発明の別の目的は、火事の危険性がより少なくて使用できるこのような改良触媒を提供することである。本発

イ(Nicoletti)およびマゾチ(Mazzochi)(J.Polymer Sci., Polym.Chem.1985、23巻、2117-2133ページ)によって示唆された、彼等は、ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物のエチレン重合速度は同様なビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物のそれより5~10倍遅いが、これら二触媒によって形成されたポリエチレンの分子量間にほとんど差がない、と主張した。欧洲特許出願第200351A2号(1986)は、エチレンとプロピレンとの共重合においてはビス(シクロベンタジエニル)チタニウム;ジルコニウム;とハフニウム化合物との間に、ポリマー分子量に関しても分子量分布またはプロピレンをランダムに挿入する能力に関してもほとんど差がないことを示唆している。しかしながら最近、エヴェン(Even)等はJ.Am.Chem.Soc.,1987、109巻、8544-8545ページに、アルモキサン助触媒と共に用いられるキラルハフニウムメタロセン化合物が同族のキラルジルコニウムメタロセンによって得られるものよりも高分子量のアイソタクチックポリプロピレンを与えることを開示した。

これまでに考えられた配位触媒系のいくつかの欠点に照らして、(1)分子量および分子量分布をよりよくコントロールでき;(2)活性化平衡にさらされず、(3)好ましくない助触媒の使用を含まない改良された触媒系が必要であることは明らかである。より高分子の重合生成物の製造を容易にし、大量のコモノマーのコポリマーへの

明のまた別の目的は、比較的高分子のポリマーを与える或る種の改良触媒、特に成る種のハフニウム含有触媒を提供することである。本発明のさらにまた別の目的は、比較的大量の複数のコモノマーを含むコポリマーを与え、そのコモノマーが少くとも無作為に近い状態に分布するような或る種の改良触媒、特に成る種のハフニウム含有触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、これら触媒で製造され、比較的狭い分子量分布をもつて重合生成物を提供することである。本発明のまた別の目的は、これら触媒の或るもので製造される、比較的高い分子量をもつて重合生成物を提供することである。本発明のさらにまた別の目的は、これら触媒の成るもので製造され、比較的大量の複数のコモノマーを含み、そのコモノマーが少くとも無作為に近い状態に分布するような或るコポリマーを製造することである。本発明の上述のおよびそれ以外の目的、および長所は、この後に示される説明およびここに含まれる実施例から明らかになる。

本発明にしたがって、上述のおよびその他の目的および長所は、最低二つの成分を結合することによってつくられる触媒を使用することによって達成される。これら成分の第一は、第二成分または少くともその一部、たとえばそのカチオン部分と結合する最低1箇のリガンドを含む第IV-B族金属化合物のビス(シクロベンタジエニル)誘導体である。これら成分の第二は、上記第IV-B族金属

化合物（第一成分）に含まれる最低1箇のリガンドと非可逆的に反応するカチオンと、（アニオンに）共有結合的に配位した複数の親油性基から成り中心の形式的に電荷をもった金属またはメタロイド原子をおおう（shield）単独の配位錯化合物であるアニオンであって、かさが大きく、不安定で、第二成分のカチオンを含むいかなる反応に対しても安定であるアニオンとから成るイオン交換性化合物である。その電荷をもった金属またはメタロイドは、水溶液によって加水分解されない配位錯化合物を形成することのできる金属またはメタロイドである。第一および第二成分を組み合わせると、第二成分のカチオンは第一成分のリガンドの一つと反応し、それによって、形式的な配位数3、原子価+4をもつ第IV-B族金属カチオンと、第一成分から形成される金属カチオンと適合し、それには配位しない上記のアニオンとから成るイオン対を生成する。第二化合物のアニオンは、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の触媒としての機能を妨害することなく第IV-B族金属カチオン錯化合物を安定することができなければならず、重合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって置換されるために十分に不安定でなければならない。たとえばボックマン（Bochmans）およびヴィルソン（Wilson）は、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジメチルがテトラフルオロ硼酸と反応してビス（シクロペンタジエニル）チタニウムメチルテトラフルオロボロレートを

形成すると報告した（J.Chem.Soc.,Chem.Com.,1986, 1610-1611ページ）。しかしそのアニオンはエチレンによって置換されるほど十分に不安定ではなかった。

発明の詳細な説明

上述のように、本発明は、触媒、そのような触媒の製法、そのような触媒の使用法およびそのような触媒で製造された重合生成物に関するものである。その触媒は、 α -オレフィンジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーを単独で、または他の α -オレフィン、ジオレフィンおよび／または他の不飽和モノマーと組み合わせて重合するために特に有用である。改良触媒は、第二化合物のカチオンと結合する最低一つのリガンドを含む元素周期表第IV-B族金属のビス（シクロペンタジエニル）誘導体であって、形式的には配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することのできる最低1種類の第一化合物と、上記第IV-B族金属化合物によって遮離される最低一つのリガンド（置換基）と非可逆的に結合するプロトンを与えることのできるカチオンおよび電荷をもつ金属、またはメタロイドコアを含む単独の配位錯化合物であるアニオンであってかさが大きく、不安定で、第一成分から形成される第IV-B族金属カチオンと適合し、それには配位せず、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の α -オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する能力を妨害することなく第IV-B族金属カチオンを安定すすることのでき

るアニオンから成る塩である最低1種類の第二化合物とを結合させることによってつくられる。

ここで元素周期表のすべての参照は、CRC プレス社（CRC Press, Inc.）が1984年に出版し、著作権を取った元素周期表を参照している。また族（一つまたは複数）のあらゆる参照は、この元素周期表にあらわされる族（一つまたは複数）を参照する。

ここに用いられる用語“適合性非配位性アニオン”は、上記カチオンに配位しないかまたは、上記カチオンに弱く配位し、その結果中性ルイス塩基によって置換される程十分に不安定であるアニオンを意味する。用語“適合性非配位性アニオン”は、特に、本発明の触媒系において安定化アニオンとして機能するとき、アニオン置換基またはその断片を上記カチオンには移さず、それによって中性の四配位メタロセンおよび中性の金属またはメタロイド副産物を形成するアニオンを指す。適合性アニオンとは、最初に形成された錯化合物が分解するとき、中性にまで分解しないアニオンである。用語“メタロセン”は、ここで用いられるとき、半金属的特性を示す硼素、焼等のような非金属を含む。

本発明の改良触媒の製造において第一化合物として有用な第IV-B族金属化合物；すなわちチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウム化合物は、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムのビス（シクロペンタジエニル）誘導体である。既じて、有用なチタニウム、ジルコニウム

およびハフニウム化合物は次の一般式によってあらわされる：

1. $(A - Cp) MX_1 X_2$
2. $(A - Cp) \overline{MX'_1 X'}_2$
3. $(A - Cp) ML$
4. $(Cp^*) (Cp\bar{R}) MX_1$

ここで：

$(A - Cp)$ は $(Cp)(Cp^*)$ または $Cp - A' - Cp^*$ で Cp および Cp^* は同じか異なる置換または未置換のシクロペンタジエニル基で、ここで A' は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基である； M はチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから成る群から選択される金属で； L はオレフィン、ジオレフィンまたはアリインリガンド； X_1 および X_2 はハイドライド基、1～約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1～約20箇の炭素原子がハロゲン原子で置換された、1～約20箇の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、第IV-A族元素を含む有機メタロイド基であってこの有機メタロイドの有機部分に含まれるヒドロカルビル置換基が独立的に1～約20箇の炭素原子を含む有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれ； X'_1 および X'_2 は金属原子と結合して金属サイクル（metallacycle）を形成し、ここで金属原子、 X'_1 および X'_2 が約3～約20箇の炭素原子を含む炭化水素環を形成し； R は、これもまた金属原子に結合しているシクロペンタジエ

ニル基の一つにある置換基、好ましくはヒドロカルビル置換基である。

シクロベンタジエニル基の各炭素原子は、独立的に、置換されていないか、ヒドロカルビル基、1箇またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された置換ヒドロカルビル基、メタロイドが第IV-A族元素から選ばれるヒドロカルビル置換メタロイド基およびハロゲン基から成る群から選択される同じか異なる基で置換される。シクロベンタジエニル基の最低1箇の水素原子を置換する通したヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基は、1～約20箇の炭素原子をもち、直鎖および分岐状アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を含む。同様に、および X_1 および/または X_2 がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基であるとき、各々は独立的に1～約20箇の炭素原子を含み、直鎖または分岐状アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換シクロヒドロカルビル基、芳香族基またはアルキル置換芳香族基である。通した有機メタロイド基としては第IV-A族元素のモノ、ジ、およびトリ置換有機メタロイド基で、そのヒドロカルビル基の各々が1～約20箇の炭素原子を含む基が挙げられる。より詳細に言うならば、通した有機メタロイド基は、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミル等である。

ブチル]シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチル、(シクロヘキシルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ベンジルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(メチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(エチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(エチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(プロピルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(プロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(テトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ベルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ベルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(インデニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(ジメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ベンジルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)

本発明の改良触媒の製造に用いられるビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物の例証的だが制限的でない実施例は、ジヒドロカルビル置換ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジエチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジプロピル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジブチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(α -トリル)、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(p -トリル)等；(モノヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(メチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(エチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(プロピルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(プロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、[(α -ブチル)シクロベンタジエニル](シクロベンタジエニル)およびビス[(α -ブチル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチル、[(t -ブチル)シクロベンタジエニル](シクロベンタジエニル)およびビス[(t -ブチル)シクロベンタジエニル]

ロベンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド等；(ポリヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ジメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(テトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ベルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ベルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(インデニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(ジメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ベンジルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)

特表平1-502036(8)

ジハイドライド、(テトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(ペルメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(ペルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(インデニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(インデニル)ジルコニウムジハイドライド等；(金属性ヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルスタニルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルスタニルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルラムビルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルラムビルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ハイドロカルビル置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコナシクロブタン、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコナシクロベンタン、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコナインダン等；オレフィン、ジオレフィンおよびアリインリガンド置換ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル)(1,3-ブタジエン)ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル)(2,3-ジメチル1,3-ブタジエン)ジルコニウム、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(ベンジン(benzyne))ジルコニウム等；(ヒドロカルビル)(ハイドライド)置換ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウム(フェニル)(ハイドライド)、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウム(メチル)(ハイドライド)等；シクロベンタジエニル基上の置換基が金属に結合しているビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムハイドライド、(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムハイドライド、(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニル等である。

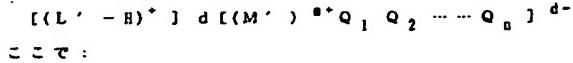
ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルスタニルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルスタニルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(トリメチルラムビルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリメチルラムビルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド等；(ハロゲン置換シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(トリメチルシリル)、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジ(フェニルジメチルシリル)等；(架橋-ベンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばメチレンビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、メチレンビ

例証的ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムおよびビス(シクロベンタジエニル)チタニウム化合物の同様なリストも作成することができるが、それらのリストはビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物に関してすでに示したリストとはほとんど同じであるから、そのようなリストは完全な開示には必要ないようになる。しかしながら熟練せる当業者は、上に記載のビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物のいくつかに相当するビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物およびビス(シクロベンタジエニル)チタニウム化合物が知られていないことに気がついている。そこでそのリストはこれらの化合物の分だけ減る。本発明の触媒組成物に有用な他のビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム化合物および他のビス(シクロベンタジエニル)チタニウム化合物並びに他のビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物は熟練せる当業者にはもちろん明らかである。

本発明の触媒の製造において第二成分として有用な化合物は、プロトンを与えることのできるブレンステッド酸であるカチオンと、電荷をもった金属またはメタロイドコアを含む单一の配位錯化合物を含む過合性非配位性アニオンであって、比較的大きく(かさ高)、二化合物が結合したとき生成する活性触媒種(第IV-B族カチオン)を安定させることができ、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和の物質またはその他の中性ル

イス塩基、たとえばエーテル、ニトリル等によって置換されるために十分不安定であるアニオンとから成る。上述のように、水中で安定である配位錯化合物を形成できるいかなる金属またはメタロイドでも第二化合物のアニオンに使用され、含まれる。選した金属としては、(これに制限されるものではないが)アルミニウム、金、白金等がある。選したメタロイドとしては(これに制限されるわけではないが)硼素、焼、シリコン等がある。単一の金属またはメタロイド原子を含む配位錯化合物から成るアニオンを含む化合物はもちろん公知であり、多くの、特にアニオン部分に単一の硼素原子を含むそのような化合物が市場に出ている。これを考慮すると、単一の硼素原子を含む配位錯化合物から成るアニオンを含む塩がより好ましい。

概して、本発明の触媒の製造に有用な第二化合物は次の一般式によってあらわされる:



L' は中性ルイス塩基;

H は水素元素;

$[L' - H]$ はブレンステッド酸;

M' は元素周期表の第V-B~V-A族の範囲内の族、すなわちV-B、VI-B、VII-B、VIII、I-B、II-B、III-A、IV-A、およびV-A族から選択される金属またはメタロイドである;

素原子を含み、金属が元素周期表の第IV-A族から選択されるヒドロカルビル置換金属(有機メタロイド)基等から成る群から独立的に選択される。

概して、 A_{r1} および A_{r2} は、独立的に、約6~約20の炭素原子を含むいかなる芳香族または置換芳香族炭化水素基であってもよい、選した芳香族基は一但しこれに制限されるわけではない—フェニル、ナフチルおよびアントラセニル基を含む。有用な置換芳香族炭化水素基上の選した置換基は一但しこれに制限されるわけではない— X_3 または X_4 として有用であるような、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基、アルコキシ基、アルキルアミド基、フルオロおよびフルオロヒドロカルビル基等である。その置換基は、硼素原子に結合している炭素原子に対して、オルト、メタまたはパラの位置であってよい。 X_3 および X_4 のどちらかまたは両方がヒドロカルビル基であるとき、各々は A_{r1} および A_{r2} のように同じくまたは異なる芳香族または置換芳香族基であるか、同じくその各々が1~約20の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル、アルケニルまたはアルキニル基、約5~約8の炭素原子をもつ環状炭化水素基、または約6~約20の炭素原子を有するアルキル置換環状炭化水素基であってよい。また X_3 および X_4 は独立的にアルコキシおよびジアルキルアミド基—ここで上記アルコキシおよびジアルキルアミド基のアルキル部分は1~約20の炭素原子を含む—、1~約20の炭素原子を有するヒドロカルビ

$Q_1 \sim Q_m$ は、ハイドライド基、ジアルキルアミド基、アルコキシドおよびアリルオキシド基、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基および有機メタロイド基から成る群から独立的に選択され、 $Q_1 \sim Q_m$ のどれか(しかし一つより多くではない)がハリド基で、残りの $Q_1 \sim Q_m$ は上記の基から独立的に選択される; m は1から7までの整数; n は2から8までの整数; $d = m + n$ 。

本発明の触媒の製造に特に有用である硼素を含む第二化合物は次の一般式によってあらわされる:



ここで:

L' は中性ルイス塩基;

H は水素元素;

$[L' - H]^+$ はブレンステッド酸;

B は原子量3の硼素;

A_{r1} および A_{r2} は約6~約20の炭素原子を含む同じくまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素基で、安定な架橋基によって互いに連結されていてもよい; X_3 および X_4 は、ハイドライド基、ハリド基(同時に X_3 か X_4 のどちらかがハリドであるという条件つきで)、1~約20の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1箇かそれ以上の水素原子がハログン原子によって置換された、1~約20の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、各ヒドロカルビル置換基が1~約20の炭

ル基および有機メタロイド基等であってもよい。上述のように、 A_{r1} および A_{r2} は互いに連結してもよい。同様に、 A_{r1} および A_{r2} のどちらかまたは両方が X_3 か X_4 に連結することができる。最後に、 X_3 および X_4 は適当な架橋基によって互いに連結することもできる。本発明の改良触媒の製造において第二成分として用いられる硼素化合物の例証的でない例は、トリアルキル置換アンモニウム塩、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)硼素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硼素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(β,β-ジメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)硼素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペニタフルオロフェニル)硼素、トリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)硼素等; N,N-ジアルキルアミニリニウム塩、たとえばN,N-ジメチルアミニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N,N-ジエチルアミニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアミニリニウムテトラ(フェニル)硼素等; ジアルキルアンモニウム塩、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ベ

ンタフルオロフェニル) 硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル) 硼素、等；およびトリアリールホスフォニウム塩、たとえばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル) 硼素、トリ(メチルフェニル) ホスフォニウムテトラ(フェニル) 硼素、トリ(ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ(フェニル) 硼素等である。

第二成分として有用なその他の金属およびメタロイドを含む通した化合物の同様なリストも作成可能であるが、そのようなリストは完全な開示には必要であるようにはみえない。この点に関して上記のリストはすべてを網羅することを意図していないことに注意すべきであり、有用なその他の硼素化合物並びに他の金属またはメタロイドを含む有用化合物は、熟練せる当業者には上述の一般式から容易にわかる。

概して、および上に明記した大部分の第一成分が上に明記した大部分の第二成分と結合して活性オレフィン重合触媒を生成する一方、逆総重合操作には、第一化合物から最初に形成される金属カチオンまたはその分解産物が比較的安定な触媒であることが重要である。アンモニウム塩を用いるとき、第二化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。さらに、第二成分の酸性度が第一成分に比較して十分大きく、必要なプロトン移動を容易にすることも重要である。逆に金属錯化合物の塩基性は、必要なプロトン移動を容易にする

基をもつ第二化合物で、より有効な触媒が得られる。そのアニオンの、分解に対する抵抗をより大きくするもう一つの手段は、そのアニオンの芳香置換、特に、ベルフルオロオロ置換によって与えられる。芳香置換安定化アニオンはその後広範囲の金属化合物（第一成分）と共に用いることができる。

概して、その触媒は、適当な溶媒中で、約-100°C～約300°Cの温度範囲で二成分を結合することによってつくられる。その触媒を用いて、2～約18の炭素原子を有するヨーオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーおよび／または4～約18の炭素原子を有するジオレフィンをそれだけで、または組み合わせて重合できる。その触媒はヨーオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーをその他の不飽和モノマーと一緒に合わせて重合するためにも用いられる。概して重合は先行技術で公知の条件で行われる。触媒系の成分が重合プロセスに加えられ、過剰モノマーを含む通した溶媒または希釈剤が上記重合プロセスに用いられる場合は、触媒系はその場所で(*in situ*)形成されることは当然理解される。しかしながら触媒を、重合段階に加える前に、別の段階で適当な溶媒中で形成することが好ましい。触媒は自然発火性の種類のものを含まないが、触媒の成分は湿気および酸素に敏感であり、空素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性環境中でとり扱かたり、移動したりすべきである。

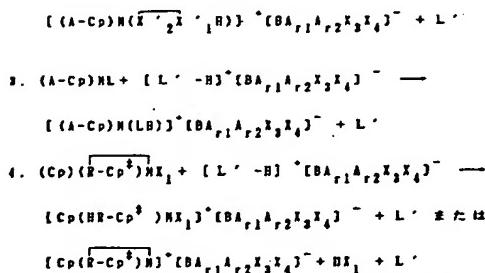
ほど十分大きくなければならない。或るメタロセン化合物一例証的だが非制限例としてビス(ベントメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルを用いるのは、最も強いプロンステド酸以外のすべてとの反応に抵抗し、したがって本発明の触媒を形成する第一の成分としては適さない。概して、水浴液によって加水分解されるビス(シクロベンタジエニル)金属化合物はここに記載される触媒を形成するための第一成分として適していると考えることができる。

本発明の触媒の形成のための、第一(金属含有)成分の第二成分への結合に関して注意すべきことは、活性触媒生成のために結合する二化合物が、アニオンの断片一緒にアリル基の、金属カチオンへの移動を避け、それによって触媒的不活性な程の形成を避けるように選択されなければならないといろいろである。これはアニオンのシクロベンタジエニル炭素原子上の置換基並びに芳香族炭素原子上の置換基に起因する立体障害によって行われる。それに引続いて、ベルヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)は、未置換シクロベンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)と比較して、より広範囲の第二化合物と共に有効に用いられることがわかった。しかしながら、シクロベンタジエニル基上の置換基の量および大きさが試るにつれて、分解に対してより抵抗するアニオンを含む第二化合物、たとえばフェニル環のオルト位置に置換

上記のように、本発明の改良触媒は通した溶媒または希釈剤中でつくられるのが好ましい。通した溶媒または希釈剤はオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において溶媒として有用な、先行技術で公知のあらゆる溶媒を含む。そこで必ずしも制限的でない通した溶媒としては、直鎖状および分岐鎖炭化水素、たとえばイソブタン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等；環式および脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン等、および芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等がある。通した溶媒は、モノマーまたはコモノマーとしてはたらく液体オレフィンも含む、これらには、エチレン、プロピレン、ブタジエン、シクロヘキセン、1-ヘキサン、3-メチル-1-ベンゼン、4-メチル-1-ベンゼン、1,4-ヘキサジエン、1-オクテン、1-デセン等がある。通した溶媒としてはさらに、従来のチーグラーー・ナッタ型重合触媒を用いる場合には重合溶媒として概して後に立たない塩基性溶媒、たとえばクロロベンゼンもある。

発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、本発明の改良触媒をつくるのに用いられる二化合物が適当な溶媒または希釈剤中で結合する場合には、第二化合物のカチオン(酸性プロトン)の全部または一部が、金属含有成分(第一成分)の置換基の一つと結合する。第

一成分が上記の一般式1のそれに相当する式を有する場合には中性化合物が遊離し、その中性化合物は溶液中に残るかまたはガスとして放出される。この点に関して、注意しなければならないのは、金属含有成分（第一成分）中の X_1 または X_2 が水素化物(hydride)であるときは水素ガスが遊離する、ということである。同様に、 X_1 か X_2 がメチル基である場合、メタンがガスとして遊離する。第一成分が一般式2.3または4のそれらに相当する式をもつ場合、金属含有（第一成分）上の置換基の一つはプロトン化されるが、既して置換基は金属から遊離しない。第一成分対第二成分のモル比は1:1かそれ以上であることが好ましい。第二化合物のカチオンの共役塩基(conjugate base)は、もし残っているならば、溶液中に残る中性化合物かまたは生成した金属カチオンとの錯化合物である、但し、概ね第二化合物は、中性共役塩基と金属カチオンとの結合が弱いか、または存在しないように選択される。したがって、この共役塩基の立体的かさが大きくなるにつれて、それは活性触媒を妨害することなく溶液中にとどまっているだけである。同様に、第二化合物のカチオンがトリアルキルアンモニウムイオンである場合はこのイオンは水素原子を遊離してガス状水素、メタン等を形成し、このカチオンの共役塩基は三級アミンである。同様にして、カチオンが、本発明において必要なように、最低一つの反応性プロトンを含むヒドロカルビル置換ホスファニウムイオンであるとすれば、



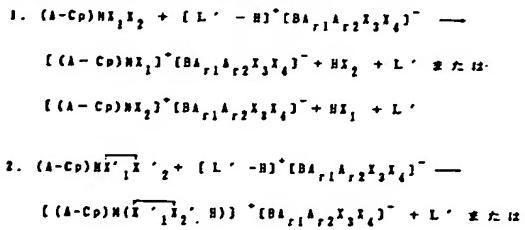
上記の反応式において、数字は、有用な第IV-B族金属-メタロセン化合物（第一成分）の一般式と組み合わせて示される数字と対応する。既して上記の反応式中の生成物、特に金属カチオンの安定性および生成速度は、溶液の選択、選択した $[L' - H]^{+}$ の酸性度、特定の L' 、アニオン、反応が完了する温度、選択した金属の特定のジシクロベンタジエニル誘導体によって変化する。既して、最初に生成したイオン対が活性重合触媒であり、オーオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不饱和モノマーをそれだけで、または他のモノマーと一緒に組み合わせて重合する。しかし若干の例では、最初の金属カチオンが分解して活性重合触媒を与える。

上述のように、上に明記した大部分の第一化合物は上に明記した大部分の第二化合物と結合し、活性触媒、特に活性重合触媒を形成する。しかしながら実際の活性触媒は、それを分離し、後に確認ができるほどには必ずしも十分安定ではない。その上、および最初に形成された金属カチオンの多くは比較的安定である一方、最初に

このカチオンの共役塩基はホスフィンである。

特定の理論によってしばられたくはないが、金属含有成分（第一成分）の置換基（リガンド）の一つが遊離するとき、触媒生成に用いられる第二化合物にもともと含まれる非配位性アニオンが、第一成分から生成する形式的には配位数3、原子数4をもった金属カチオンか、その分解産物と結合し、それを安定させる。その金属カチオンおよび非配位性アニオンは、その触媒が1種類またはそれ以上のオレフィン、ジオレフィン、および/またはアセチレン性不饱和モノマーと、それだけで、または1種類かそれ以上のその他のモノマーまたは別の中性ルテュイス塩基と一緒に接触するまでは、そのように結合したままでいる。上記のように、第二化合物に含まれるアニオンは、オレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不饱和モノマーによって速やかに置換されて重合を容易ならしめるように、十分不安定でなければならない。

本発明の触媒の形成時におこる化学反応は、より好ましい組成含有化合物が第二成分として用いられる場合は、ここに示す次のような一般式を参照してあらわされる：

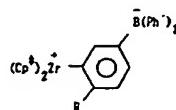


形成された金属カチオンは1種類またはそれ以上のその他の触媒活性種に分解することがよくあることが明らかになった。

特定の理論にしばられることを望まないが、まだ特徴づけられていない活性触媒種-活性分解産物を含む-は、分離され、十分特徴づけられたそれらと同じ型のものであるか、または少なくとも、触媒としてはたらくために必要な不可欠のイオン構造を保有していると考えられる。より詳細に言うならば、今までに分離されていない活性触媒種-活性分解生成物も含む-は次の点において、分離され特徴づけられた活性触媒種と同じ型のものである、すなわちこれらの種類はビス(シクロベンタジエニル)金属中心を含み、その中心はカチオン性で不饱和のままであり、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不饱和化合物と反応する金属-炭素結合を有すると考えられている。さらに、分解産物は水素ガスと反応して、カチオン性ハイドライド錯化合物 $[Cp' Cp^{\dagger} NH]^+ X^-$ を含む一般的平衡状態に入ると考えられる。

この挙動が最も良く示されるのは、第二成分としてテトラフェニルボレートを用いるベルアルキルシクロベンタジエニル系である。たとえば、トルエン中で $Cp^{\dagger} ZrMe_2$ ($Cp^{\dagger} = C_5 Me_5$) と $[Bu_3 NH]^+ [B(Pb')_4]^-$ (Pb' -パラの位置に水素またはアルキル基をもつフェニルまたはパラ-アルキルフェニル) とを反応させると $[Cp^{\dagger} ZrMe]^+ [B(Pb')_4]^-$ が生

成し、それは不安定で、メタンを失って分解し、唯一の触媒的活性な産物を与える。その深紅色の生成物はNMRスペクトロスコピーおよび単結晶X線回折によって十分に特徴づけられた。この型の双極性イオンの一般的構造は以下に示される：



ここで：

Cp^* はペルアルキル置換シクロペンタジエニル基で、このアルキル置換基の各々は同じか異なる $C_1 - C_{20}$ アルキル基、より好ましくは同じか異なる $C_1 - C_6$ アルキル基、最も好ましくは同じか異なる $C_1 - C_4$ アルキル基である； B は硝素； $2r$ はジルコニウム； Ph' はフェニルまたはアルキル置換フェニル基で、3個の Ph' の各々は同じかまたは異なり、アルキル置換基は $C_1 - C_{14}$ 、より好ましくは $C_1 - C_6$ 、最も好ましくは $C_1 - C_4$ である； そして R は水素または1～約14の炭素原子、より好ましくは1～約6の炭素原子、最も好ましくは1～約4の炭素原子を有するアルキル基である。

上記のペルメチル置換シクロペンタジエニル双極子イオン触媒を含むトルエン溶液に過剰の水素ガスを加えると、赤色から黄色への変色によって証明さ

れる速やかな反応が起き、濃浴液では黄色沈殿が生成する。系から水素を除去すると、元の双極子イオン触媒が高収量で再生する。いかなる理論にもしばられたくないが、水素と双極子イオン触媒との反応は $[Cp^*_2 ZrH]^+ [B(Ph')_2^-]$ を生成する。この反応の可逆的性質は、その他の分光学的証拠と共に、ハイドライドカチオンが双極子イオン種と化学的平衡状態にあることを示唆している。

前述のことと一致して、ビス(ペルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルをトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硝素、トリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(p -トリル)硝素、およびトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(p -エチルフェニル)硝素と反応させると安定な重合触媒がつくられる。安定な重合触媒は、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルをトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(p -トリル)硝素と反応させたときにもつくられる。これらのどの場合にも反応体を温度範囲約0℃～100℃で適当な芳香族浴液に加えることによって安定な重合触媒がつくられる。発明者が知り得るこの、およびその情報に基づくと、ビス(ペルヒドロカルビルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキルおよびジハイドライドを、未置換または p -置換テトラ(アリール)硝素アニオンと共に用いて、安定な双極子イオン重合触媒をつくることもできることが明らかである。

概して、本発明の方法によって形成される安定な触媒は、浴液から分離され、その後の使用のために保存される。しかし安定性の小さい触媒は概ね、最後にオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーの重合に用いるまで浴液中に保持される。本発明の方法によって製せられる触媒はどれでも、二者択一的に、その後の使用のために浴液中に保持されてもよいし、製造直後に重合触媒として使用してもよい。その上、そして上記のように、重合中に個々の成分を重合容器に通すことによって触媒をそのままの場所で(*in situ*)形成することもできる、その容器中でそれら成分は接触し、反応して本発明の改良触媒を生成する。

第一化合物対第二化合物の比が1:1で、濃度が約 10^{-5} M以下であるとき、その触媒はオレフィン重合のために活性でないことがよくある。発明者は特定の理論にしばられることを望んでいないが、希釈剤またはモノマー中に偶然にある酸素または水分が触媒を不活性化すると信じられている。しかし第一化合物対第二化合物の比が2:1～10:1またはそれ以上であるときは、第二成分の濃度はたった約 10^{-6} Mでよい。

ハフニウムを含む第一化合物が金属または硝素のようなメタロイドおよびより弱い酸性のアンモニウムカチオンー例えばトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝素を用いるーと反応し、それから生成した触媒が本発明の重合プロセスに用いら

れるとき、モノマーのとり込みが始まる前に、約1～約15分またはそれより長い誘導期間が認められることがある。この現象は、ハフニウム化合物の濃度が約 10^{-4} M以下で、第二化合物のそれが約 10^{-5} M以下であるときに最も顕著である；触媒浴液の濃度がより高い場合には誘導期間は認められないことが多い。ジルコニウム含有第一化合物を用い、第二化合物の濃度が約 10^{-6} Mまたはそれ以下である場合にもそれは認められる。発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、生成した触媒種は重合プロセスにおいて分解し、触媒的に不活性な金属含有化合物を生成し、同じかまたは異なる第二成分を再生すると考えられる。この新しい第二成分は存在する過剰の第一成分を活性化し、本発明の活性触媒種を再生する。特定の理論にしばられたくないが、触媒濃度の増大またはより強い酸性のアンモニウムカチオンの使用は、この誘導期間を短かくするか、完全に除去すると信じられる。

概して、そして上記のように、本発明の改良触媒は、従来のチーグラーナック触媒に関して先行技術で公知の条件下で、オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで或いは他のオレフィンおよび／または他の不飽和モノマーと組み合わせて重合する。本発明の重合プロセスにおいて、分子量は触媒濃度および重合温度および重合圧力の関数であるようみえる。本発明の触媒で製造されるポリマーは、

頗るな物質輸送(mass transport)効果がない状態で製造される場合、極めて比較的狭い分子量分布を有する。

本発明の触媒の或るもの、特にハフノセンを基礎とするそれらは一例としてビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよびテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素の三置換アンモニウム塩からつくられる触媒を用いる一連の移動剤を使わずに、 α -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不饱和モノマーの重合および共重合のためにここに記載したように用いるとき、比較的狭い分子量分布をもった、極めて高い分子量のポリマーおよびコポリマーを生成することができる。この点に関して注目すべきことは、本発明の触媒で、分子量が約 2×10^6 にもなり、分子量分布が約1.5～約15の範囲内にあるホモポリマーおよびコポリマーが形成されることである。しかしながらシクロペンタジエニル基の置換基はポリマーの分子量にかなりの影響を与える。

純粋なエナンチオマーであるか、弱いキラルメタロセンの二つのエナンチオマーのラセミ型混合物である第一成分を含む本発明の触媒は、プロキラル(prochiral)オレフィン(プロピレンおよびより高級の α -オレフィン)を重合してアイソタクチックポリマーを生成することができる。シクロペンタジエニル基の各々が置換され、二つのシクロペンタジエニル基間に共有結合の架橋基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物は、この種

のアイソタクチック重合のために特に有用である。

本発明のいくつかの触媒、特に硝素を含む第二成分と結合したハフノセンを基礎とするそれらの特に異くべき特徴は、本発明の触媒を用いて α -オレフィンをそれだけで或いはジオレフィンと組み合わせて共重合させる場合、コポリマーに挿入される、より高分子量のオレフィンまたはジオレフィンの量が、より一般的なチーグラーナッタ型触媒およびビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム触媒でつくられるコポリマーに比較して著しく増加しているということである。本発明の上記のハフニウム-基礎-触媒によるエチレン反応およびより高級の α -オレフィン反応の相対的速度は、従来のIV-B群金属のチーグラーナッタ型触媒を用いた場合よりずっと近い。本発明の触媒でつくられたコポリマー中のモノマー分布は、特に低級 α -オレフィンおよび低級ジオレフィンに関しては、「ほとんど完全に交互である」～「統計的にランダム」の範囲内にある。

既して、触媒を選択することによって、チーグラーナッタ型触媒で製造したポリマー中にはね見出される二、三の痕跡元素、たとえばアルミニウム、マグネシウム、塩化物等を含まないポリマー生成物を製造することができる。そこで、本発明の触媒で製造されるポリマー生成物は、金属アルキル、たとえばアルミニウムアルキルを含むより一般的なチーグラーナッタ型触媒で製造されるポリマーより広範囲の用途を有する。

また従来のチーグラーナッタ型重合触媒でこれまでに製造されたポリマーと違って、水素またはその他の遮断停止剤のないところで双極子イオン触媒で製造されるポリマーは、未飽和よりむしろ内部不飽和を多く含む。この点に関して注目すべきことは、ポリマー鎖の末端炭素原子を1番とすると、本発明のプロセスにおいて製造されるポリマーに含まれる不飽和は、より伝統的な1.2よりも、むしろ2.3である。

発明の好ましい実施例

本発明の好ましい実施例において、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される金属を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物であって、独立的な二つの置換または未置換シクロペンタジエニル基および1または2箇の低級アルキル基および/または1または2箇のハイドライド置換基を含む化合物を、置換または未置換のテトラ(芳香族)硝素の三置換アンモニウム塩と結合させる。アンモニウムカチオンの三置換基の各々は同じかまたは異なる低級アルキルまたはアリール基である。低級アルキルとは、炭素原子1～4個を含むアルキル基を意味する。用いるビス(シクロペンタジエニル)金属化合物がビス(ベルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)金属化合物である場合、未置換、または一部置換テトラ(芳香族)硝素塩が用いられる。トリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硝素、トリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ

(p -トリル)硝素、およびトリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(p -エチルフェニル)硝素が特に好ましい。しかしながらシクロペンタジエニル基のヒドロカルビル置換基の数が減る場合には、置換アニオン、特にベンタフルオロ置換アニオンが三置換アンモニウム塩に用いられる。トリ(α -ブチル)アンモニウムテトラ(フルオロフェニル)硝素が特に好ましい。

本発明の最も好ましい実施例においては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルまたはビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルが N,N -ジメチルアリリウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素と反応して本発明の最も好ましい触媒を生成する。その二つの成分は約0℃～約100℃の温度範囲内で結合する。それら成分は芳香族炭化水素溶媒中で結合するのが好ましく、最も好ましい溶媒はトルエンである。約10秒～約60分の範囲内の公称保持時間は、本発明の好ましい、および最も好ましい触媒を製造するために十分である。

好ましい実施例において、生成直後の触媒を用いて、約0℃～約100℃の温度範囲および約15～約500psig(1.05～35kg/cm²)範囲の圧力で、低級 α -オレフィン、特にエチレンまたはプロピレン、最も好ましくはエチレンを重合する。本発明の最も好ましい実施例においては、最も好ましい触媒を用いてエチレンをホモ重合させるか、エチレンを3～5箇の炭素原子を有する低級 α -オレフ

特表平1-502036(14)

インと共に重合させてプラスチックまたはエラストマー系コポリマーを得る。好みのおよび最も好みの実施例において、約1～約60分の範囲内の公称保持時間中、重合条件に保持され、触媒は溶媒1リットルあたり約 10^{-5} ～約 10^{-1} モルの範囲内の濃度で用いられる。

こうして本発明およびその好みのおよび最も好みの実施例を広く説明してきたが、これは以下の実施例を参照することによってさらに明らかになると考えられる。だが実施例は単に説明のためにのみ示され、発明を制限する意図がないのは当然である。すべての実施例は標準シュレンク法によってアルゴンプランケット下で、またはヴァキュウムアトモスフェア HE43-2ドライパックス中でヘリウムプランケット下で行われた。実験に用いる溶媒は、標準法により空素下で徹底的に脱水した。実施例で用いた研素およびメタロセン試薬は、耳うか、または発表された方法によってつくるかした。双極子イオン錯合物（実施例1,4,10,22）は、固体状態 ^{13}C NMRスペクトロスコピーおよび溶液 ^1H NMRスペクトロスコピーによって特徴づけられた。実施例10で分離されたテトラ（p-エチルフェニル）研素双極子イオン誘導体には、その他に、単結晶X-線結晶学によって特徴づけられた。

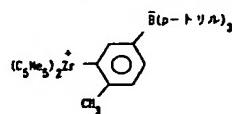
実施例 1

この実施例では、0.65gトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）研素を0.50gビス（ペンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルと結合す

この実施例では、先づ、実施例1で形成された橙色沈殿物0.05gを100mLに手のついたフラスコ中のクロロベンゼン20mLに懸濁し、それから搅拌しつづけながら大気圧で過剰のエチレンを加えることによってエチレンを重合した。直ちに発熱反応が認められ、エチレン添加を続けるにつれてポリエチレン生成が認められた。

実施例 4

この実施例では、先づ、0.75gのトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリル）研素をトルエン50mL中に懸濁し、それからビス（ペンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチル0.52gを加えることによって、活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物を室温で1時間搅拌した。1時間後、不溶性の橙色沈殿物が溶液から分離した。橙色沈殿物を过滤により分離し、ベンタン20mLで3回洗い、真空中で乾かした。橙色沈殿物0.55gが回収された。橙色沈殿物を分析し、次の構造を有する有機金属化合物を含むことがわかった：

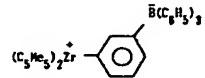


ここでMeはメチル基である。

実施例 5

この実施例では、100mLに手のついたフラスコ中で、実施例4で得た粗反応混合物試料20mLにエチレンを通す

ることによって、安定な、分離可能な重合触媒をつくった。その結合は、先づ最初にトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）研素をトルエン50mLに懸濁し、その後ビス（ペンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルを加えることによって行われた。その結合は室温で行われ、二化合物間の接触を1時間続けた。1時間後、不溶性の橙色沈殿物が溶液から分離され、透明な母液が残った。橙色沈殿物を过滤により分離し、ベンタン20mLで3回洗い、真空中で乾かした。橙色沈殿物0.75gが回収された。この生成物の一部が分析され、次の一般式をもつ單一の有機金属化合物を含むことがわかった：



ここでMeはメチル基である。

実施例 2

この実施例では、実施例1で回収した橙色沈殿物0.05gを100mLに手のついた(side armed)フラスコ中のトルエン20mLに室温で加え、それから烈しく搅拌しながら大気圧で過剰のエチレンを加えることによって、エチレンを重合した。直ちに発熱反応が認められ、エチレン添加を続けるにつれてポリエチレン生成が認められた。

実施例 3

ことによって、大気圧でエチレンを重合した。エチレンは速やかに重合した。

実施例 6

この実施例では、実施例4で生成した橙色沈殿物0.02gをフィッシャーポーターガラス製圧力容器中のトルエン100mLに溶かし、その溶液を80°Cで加熱し、それからエチレンをこの溶液に40psig(2.8kg/cm²)で20分間通すことによってエチレンを重合した。ポリエチレン2.2gが得られ、そのポリマーの平均分子量は57,000であった。ポリマーの多分散性(polydispersity)は2.5であった。

実施例 7

この実施例では実施例4から得た橙色沈殿物0.05gをNMRチューブ中のトルエンに溶解し、それから精製アセチレン2mLを大気圧下で加えることにより、エチレンとアセチレンとを共重合させた。直ちに橙色から黄色への変色が認められた。5分後、大気圧で5mLエチレンをこの混合物に加えた。ポリマー生成につれて直ちに発熱反応が認められた。

実施例 8

この実施例では、先づ、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（n-トリル）研素0.56gをトルエン50mLに懸濁し、それからビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチル0.25gを加えることによって活性な分離可能なオレフィン重合触媒がつくられた。混合物を1時間室

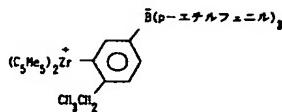
温で搅拌した。1時間後、不溶性の黄色沈澱が橙色溶液から分離した。黄色沈澱物を過過により分離し、ベンタクン20mlで3回洗い、真空中で乾かした。黄色沈澱物0.26gを回収した。

実施例 9

この実施例では、100ml槽に手のついたフラスコ中で、実施例8から得た橙色母液の一部に、過剰のエチレンを大気圧下で加えた。エチレンを、黄色沈澱物の一部（それは50ml side arm'd フラスコ中のトルエンに懸濁してある）とも接触させた、そして再びポリエチレンが生成した。

実施例 10

この実施例では、先づ、1.20gトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル)硝酸をトルエン50mlに懸濁し、それから0.76gビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性な分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。その混合物を室温で1時間搅拌した。1時間後、反応混合物を蒸発乾固した。生成した粗赤色固体を熱トルエンから再結晶し、1.0g粗赤色結晶を得た。この生成物の一部を分析し、次の構造をもつ有機金属化合物であることが確認された：



30mlトルエンおよび15mlベンタンに溶解することによって二つの活性、分離可能なオレフィン重合触媒がつくられた。次に溶液を-30°Cに冷やし、0.50gビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えた。混合物を搅拌しながら室温にまで温め、4時間保持した。過渡によって黄色沈澱物を紫色の反応混合物から分離した。黄色沈澱物を真空中で乾かし、0.82gの生成物を得た。黄色沈澱物の分離後、紫色の母液を蒸発乾固すると、紫色のガラス状固体0.32gが得られた。黄色および紫色生成物はNMRチューブ中のジュウテロトルエン中でエチレンを重合した。

実施例 11

この実施例においては、0.06gビス(1,3-ピストリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、0.05gN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硝酸および1mlジュウテロベンゼンをNMRチューブ中で一緒にし、それら成分を反応させることによってオレフィン重合触媒をつくった。室温で20分間放置後、NMRスペクトルは原料物質の完全な喪失を示した。反応混合物を二部に分け、20mlトルエンで希釈し、50ml槽に手のついたフラスコに入れた。エチレンを一つの部分に加え、プロピレンを他の部分に加えた。どちらの場合にも速かな重合が認められた。

実施例 12

この実施例では、先づ0.78gトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p,p-ジメチルフェニル)硝酸をトルエン50mlに懸濁し、0.50gビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物は室温で1時間搅拌した。1時間後、反応混合物は蒸発乾固した。生成した粗赤褐色固体をベンタクン30mlで洗い、真空中乾燥すると、トルエン可溶性の褐色固体0.56gが得られた。褐色固体および粗反応混合物の両方を100ml槽に手のついたフラスコ中のトルエン40mlに溶解した。大気圧エチレンを重合するのが認められた。

ここでMeはメチル基である。

実施例 13

この実施例においては、実施例10で得た粗赤色結晶0.10gをトルエンに溶かし、それからその溶液を空素圧下で鋼鉄製オートクレーヴに入れることによってエチレンを重合した。エチレンを100psig(7kg/cm²)でオートクレーヴに導入し、振とうしながらオートクレーヴを80°Cに加热した。10分後、反応器を大気圧まで排気し、開いた。線状ポリエチレンの収量は27gで、重量平均分子量は約52,000である。

実施例 14

この実施例では、先づ、0.78gトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p,p-ジメチルフェニル)硝酸をトルエン50mlに懸濁し、0.50gビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物は室温で1時間搅拌した。1時間後、反応混合物は蒸発乾固した。生成した粗赤褐色固体をベンタクン30mlで洗い、真空中乾燥すると、トルエン可溶性の褐色固体0.56gが得られた。褐色固体および粗反応混合物の両方を100ml槽に手のついたフラスコ中のトルエン40mlに溶解した。大気圧エチレンを重合するのが認められた。

実施例 15

この実施例では、先づ0.78gトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)硝酸をトルエン

モニウムテトラ(p-トリル)硝酸を50mlトルエンに懸濁し、それから0.50g(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応混合物を室温で18時間搅拌すると、青緑色の均質な溶液が得られた。反応混合物を真空中で乾かし、30mlベンタクンで洗い、それから100mlのトルエンに再溶解した。生成した青緑色の溶液をガラスの圧力容器中に過濾し、1.5気圧のエチレン下で搅拌した。エチレンにさらすと、直ちに発熱反応とポリマー生成が認められた。ポリエチレン収量は15分後、4.5gであった。

実施例 16

この実施例では、先づ0.1gトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p-エチルフェニル)硝酸を5mld₆-ベンゼンに懸濁し、それから0.05g(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによってオレフィン重合触媒をつくった。反応は30分後に完了した。それから緑色溶液を真空中で乾燥し、緑色のガラス状固体を得た。粗緑色生成物を20mlトルエンで抽出した。別々の実験でトルエン抽出液をエチレン、プロピレン、およびエチレンとプロピレンとの混合物にさらした。どの場合にも顕著な重合活性が認められた。

実施例 17

この実施例では、先づ0.22gトリ(α-ブチル)アンモニウムテトラ(p,p-ジメチルフェニル)硝酸をトルエン50mlに懸濁し、0.50gビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性、分離可能なオレフィン重合触媒をつくった。混合物は室温で1時間搅拌した。1時間後、反応混合物は蒸発乾固した。生成した粗赤褐色固体をベンタクン30mlで洗い、真空中乾燥すると、トルエン可溶性の褐色固体0.56gが得られた。褐色固体および粗反応混合物の両方を100ml槽に手のついたフラスコ中のトルエン40mlに溶解した。大気圧エチレンを重合するのが認められた。

ニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素をトルエン50mlに懸濁し、それから0.10gビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって、活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器にゴム薄膜をかぶせ、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(今度は黄色で均質である)を1.5気圧のエチレンで加圧し、烈しく搅拌した。速かなエチレン重合が認められ、重合の最初の5分間に反応温度が著しく上昇した(室温から少くも80℃まで)。15分後、反応容器を排出させ、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

実施例 18

この実施例では、0.34gトリ(ローブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素を50mlトルエンに懸濁させ、それから0.13g(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器にゴム薄膜で蓋をし、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(上の黄色溶液、不溶性橙色オイル)を1.5気圧エチレンで加圧し、烈しく搅拌した。速かなエチレン重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度が著しく上昇した(室温から少くも80℃まで)。10分後、反応容器を排气し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

気し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は3.7gであった。

実施例 21

この実施例では、0.12gトリ(ローブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素および0.04gビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを、250mlフラスコ中の100mlトルエン中で結合させることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。フラスコをゴム薄膜でキャップし、60℃で3分間搅拌した。それから1.5気圧のエチレンと、3mlの1-ヘキセンをフラスコに加えた。20分後、フラスコのガスを排气し、メタノールを加えてまだ活性の触媒を不活性化した。白色重合生成物を通過により集め、真空中で乾燥して8.0gヘキセン-エチレンコポリマーを得た。コポリマーの融点は125℃であった。

実施例 22

この実施例において、先づ、1.30gトリ(ローブチル)アンモニウムテトラ(ロトトリル)硝素を50mlトルエンに懸濁し、それから1.00gビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって、活性、半離可能のオレフィン重合触媒をつくった。混合物を室温で1時間搅拌した。1時間後、不溶性の橙色沈澱物が溶液から分離した。その橙色沈澱物を通過によって分離し、20mlベンゼンで3回洗い、真空乾燥した。橙色沈澱物0.55gが回収された。橙色沈澱物を

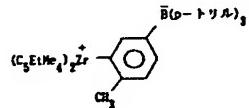
実施例 19

この実施例では、0.18gトリ(ローブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素を50mlトルエンに入れ、それから0.12gビス【1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル】ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器をゴム薄膜で蓋をし、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(不溶性黄色オイル上に黄色溶液)に1.5気圧エチレンで加圧し、烈しく搅拌した。エチレンの速かな重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度が著しく上昇した(室温から少くも80℃まで)。10分後、反応容器を排出し、メタノールを加えてまだ活性な触媒を不活性化した。線状ポリエチレンの収量は2.1gであった。

実施例 20

この実施例では、0.34gトリ(ローブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)硝素を50mlトルエンに懸濁し、それから0.10gビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルを加えることによって活性オレフィン重合触媒をつくった。反応容器をゴム薄膜でキャップし、室温で搅拌した。10分後、反応混合物(不溶性橙色オイル上に黄色溶液)を1.5気圧エチレンで圧をかけ、烈しく搅拌した。エチレンの速かな重合が認められ、重合の最初の数分間に反応温度の著しい上昇がおきた(室温から少くも80℃まで)。10分後、反応容器を排

分析し、次の構造をもつ有機金属化合物を含むことが判明した:



ここでEtはエチル基、Meはメチル基である。

実施例 23

この実施例では、実施例22で生成した橙色沈澱物0.05gをジュウテロトルエン2mlに浴かし、5mm NMRチューブに入れ、ゴム薄膜でキャップした。エチレン(1気圧で2ml)を注射器を経て加えると、直ちに重合した。

実施例 24

この実施例では、あらかじめ窒素を流し込み、酸素を含まない乾燥ヘキサン400mlを含む1リットルーステンレス瓶型オートクレーヴに、窒素気流下で4mlビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび12mgトリ(ローブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝素を含むトルエン溶液40mlを加えることによって、エチレンと1-ブテンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーヴに加え、それをさらに85psig(4.6kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、60°で7分間加熱した。反応容器のガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した。分離したコポリマーの収量は9.2gだった。そのポリマー

特表平1-502036(17)

の重量平均分子量は108,000で、分子量分布は1.97だった。組成物分布分析は、幅指示(breadth index)88%を示した。

実施例 25

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、空素気流下で4毗ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび12mgトリ(p-ブチル)アンモニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)硝素を含むトルエン溶液40mlを加えることによって、エチレンと1-ブテンとをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーヴに加え、それをさらに65psig(4.6kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、50°で1時間加熱した。オートクレーヴのガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した、分離したコポリマーの収量は27.2gであった。ポリマーの重量平均分子量は23,000で、分子量分布は1.8であった。組成物分布の分析の結果、メジアン-コモノマー含量が6.3モル%で、幅指数が81%であることがわかった。

フルオロフェニル)硝素を含むトルエン溶液25mlを加えることによって、ヘキサン希釈剤中でエチレンと1-ブテンを共重合させた。1-ブテン(100ml)をオートクレーヴに加え、これをさらに65psig(4.6kg/cm²)のエチレンで加圧した。オートクレーヴを振とうし、50°で1時間加熱した。オートクレーヴのガスを排出し、冷やし、内容物を乾燥した、分離したコポリマーの収量は27.2gであった。ポリマーの重量平均分子量は23,000で、分子量分布は1.8であった。組成物分布の分析の結果、メジアン-コモノマー含量が6.3モル%で、幅指数が81%であることがわかった。

実施例 26

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 mlを含む、1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、空素気流下で、9毗ビス[(p-ブチル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチルおよび2.9mgN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ベンタ

実施例 26

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、無酸素乾燥ヘキサン400 mlを含む、1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、空素気流下で、9毗ビス[(p-ブチル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチルおよび2.9mgN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ベンタ

を1000rpmで1分間搅拌し、同時に、触媒溶液を搅拌中の反応器に過剰の圧力で速かに注入した。温度および圧力の変化を120秒間連続的に記録し、内容物を速かに排出し(vent)、ポリマーを得た。反応器をキシレンで洗い、内側に残るポリマーを全部汲取め、全ポリマーを真空中で乾燥した。分離ポリエチレンの収量は0.56gであった。このポリマーの重量平均分子量は21,900で、分子量分布は10.6、密度は0.956g/mlであった。

実施例 28

この実施例では、あらかじめ空素で一掃し、乾燥、無酸素ヘキサン400 mlを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、空素気流下で、30mlトルエン中15毗ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチル溶液を、それから5分後に12毗ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび30mgトリ(p-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)硝素を含むトルエン溶液(50ml)を加えることによってエチレンを重合した。オートクレーヴを90psig(6.3kg/cm²)で加圧し、80°で搅拌した。1時間後、オートクレーヴのガスを排出し、開けた。分離した線状ポリエチレンの収量は79.8gであった。この物質の重量平均分子量は1,100,000で、分子量分布は1.78であった。

実施例 29

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400 mlを含む1リットルステンレス鋼

製オートクレーヴに、先づ、25mlトルエン中15毗ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチル溶液を加え5分間搅拌してから、17毗ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび42mgトリ(p-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)硝素を含むトルエン溶液50mlを加えることによって、エチレンおよびプロピレンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。プロピレン(200ml)をオートクレーヴに加え、そこにさらに50psig(3.5kg/cm²)エチレンを圧入した。オートクレーヴを60°で15分間搅拌した。反応器のガスを排出し、開けた。内容物中の残留ヘキサンを空気流下で蒸発させた。分離したコポリマーの収量は61.0gであった。このコポリマー(エチレンは35.1wt%であった)の重量平均分子量は103,000、分子量分布は2.3であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、統計的にランダムなコポリマーであることを示した。

実施例 30

この実施例では、あらかじめ空素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに36毗ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび11毗N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロフェニル)硝素を含むトルエン溶液50mlを空素気流下で加えることによって、エチレンおよびプロピレンを大量のプロピレン中で共重合させた。プロピレン(400ml)をオートクレーヴに加え、さらに120psig(8.4kg/cm²)エチレン

特表平1-502036(18)

ンを圧入した。15分間50°Cで搅拌後、反応器のガスを排出し、開けた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したコポリマーの収量は52.6gであった。コポリマー（エチレンは38.1wt%であった）の重量平均分子量は603,000、分子量分布は1.93であった。

実施例 31

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400mLを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、空素気流下で先づ、15mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルを含む30mLトルエン溶液を、それから5分間搅拌後に、12mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび30mLトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液30mLを加えることによって、エチレンと1-ブテンとをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（50mL）をオートクレーヴに加え、それをさらに65psig(4.6kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを搅拌し、50°で1時間加熱した。反応器のガスを排出し、開けた。内容物を真空オーブン中で乾燥した。分離したコポリマー収量は78.7gだった。このコポリマー（エチレンは62.6wt%）の重量平均分子量は105,000、分子量分布は4.94であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、反応比($r_1 : r_2$)0.153を示した。

実施例 32

チレン、プロピレンおよび1,4-ヘキサジエンをヘキサン希釈剤中で共重合した、プロピレン（50mL）をそのオートクレーヴに加え、それをさらに90psig(6.3kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを50°で10分間搅拌し、それから冷やし、排気した。内容物を空気流下で乾燥した。分離したターポリマーの収量は30.7gであった。ポリマーの重量平均分子量は191,000で分子量分布は1.61であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析の結果、ポリマーは70.5モル%エチレン、24.8モル%プロピレンおよび4.7モル%1,4-ヘキサジエンを含むことがわかった。

実施例 34

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、乾燥した無酸素ヘキサン400mLを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに空素気流下で、先づ、15mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルを含むトルエン溶液30mLを、それから5分後に、アルミナで過過し、脱気した1-ヘキセン100mL、それから12mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび30mgトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mLを加えることによって、ヘキサン希釈剤中でエチレンと1-ヘキセンを共重合させた。そのオートクレーヴを65psig(4.6kg/cm²)エチレンで加圧し、搅拌し、50°で1時間加熱した。それから冷やし、排気した。内容物を真空オーブン

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400mLを含む1リットルステンレス鋼製反応炉に空素気流下で、19mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび15mg（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mLを空素気流下で加えることによって、エチレン、プロピレン、および1-ブテンをヘキサン希釈剤中で共重合させた。1-ブテン（50mL）およびプロピレン（25mL）をオートクレーヴに加え、それをさらに60psig(4.2kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーヴを50°で45分間搅拌し、冷やし、ガスを抜いた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したテルポリマーの収量は17.9gであった。ポリマーの重量平均分子量は188,000で、分子量分布は1.89だった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、そのポリマーが62.9モル%エチレン、25.8モル%プロピレンおよび11.3モル%ブテンを含むことを示した。

実施例 33

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン400mLを含む1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに、空素気流下で、先づ、滋潤しての1,4-ヘキサジエン100mLを、それから72mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび16mgN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペルフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mLを加えることによって、エ

ン中で乾燥した。分離したコポリマーの収量は54.7gであった。コポリマー（エチレンは48wt%であった）の重量平均分子量は188,000で分子量分布は3.08であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析は、反応比($r_1 : r_2$)0.282を示した。

実施例 35

この実施例では、あらかじめ空素を流し込み、乾燥無酸素ヘキサン200mLを含む1リットルステンレス鋼オートクレーヴに空素気流下で、7.2mLビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mgN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペルフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mLを加えることによって、プロピレンをヘキサン希釈剤中で重合した。プロピレン（200mL）を加え、オートクレーヴを40°で65分間搅拌した。オートクレーヴを冷やし、排気し、内容物を真空オーブン中で乾燥した。アタクチャックポリプロピレンの収量は37.7gであった。このポリマーの重量平均分子量は92,000で、分子量分布は1.54であった。

実施例 36

この実験では、あらかじめ空素を流し込んだ1リットルステンレス鋼製オートクレーヴに77mgビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22mgN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペルフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液50mLを加えることによって、プロピレンを大量プロピレン中で重合した。プロピレン

(400ml) を加え、オートクレーブを40°で90分間搅拌した。オートクレーブを冷やし、排気し、内容物を真空オープン中で乾燥した。分離したアタクチックポリプロピレンの収量は58.7gだった。このポリマーの重量平均分子量は191,000で、分子量分布は1.60であった。

実施例 37

この実施例では、72gビス（シクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび22gN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素を500mlトルエンと共に、あらかじめ空素を流し込んだ1リットルステンレス鋼型オートクレーブに入れることによって、プロピレンを大量プロピレン中で重合させた。オートクレーブを40°で90分間搅拌し、50°でさらに30分間搅拌し、それから冷やし、排気した。アタクチックポリプロピレン2.3gが分離した。

実施例 38

この実施例では、ゴム薄膜で蓋をしたバイアル中の5mlトルエン中で、55gビス（トリメチルシリルシクロベンタジエニル）ハフニウムジメチルおよび80gN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素を反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンをこの溶液を15秒間通すと、混合物は熱くなり、ポリマーが生成した。バイアルを開け、内容物をアセトンで希釈し、過過し、洗い、乾燥した。ポリエチレンの収量は0.26gであった。

別し、アセトンで洗い、真空乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.15gであった。

実施例 41

この実施例では、36g1-ビス（シクロベンタジエニル）チタン-3-ジメチルシラシクロブタンおよび80gN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の20mlトルエンに懸濁することによって、活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンを通すとその溶液は固ぜんだ。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを過別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.51gであった。

実施例 42

この実施例では、29g（ペンタメチルシクロベンタジエニル）（テトラメチル-eta¹-シクロベンタジエニル）ジルコニウムフェニルおよび43gトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の25mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンをその溶液を通すとポリマーがほぼ同時に生成した。5分後フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを過別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.49gであった。

実施例 43

この実施例では、34gビス（シクロベンタジエニル）

実施例 39

この実施例では、あらかじめ空素を流し込んだ1リットルステンレス鋼型オートクレーブに、空素気流下で、10mgrac-ジメチルシリルビス（インデニル）ハフニウムジメチルおよび5gN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素を含むトルエン溶液25mlを加えることによって、大量のプロピレン中でプロピレンを重合した。プロピレン（500ml）を加え、オートクレーブを40°で4.5時間搅拌した。オートクレーブを冷やし、ガスを抜き、内容物を真空オープン中で乾燥した。分離したアイソタクチックポリプロピレンの収量は78.5gであった。このポリマーの重量平均分子量は555,000で、分子量分布は1.86だった。ポリマーの融点は139°であった。¹³C NMRスペクトロスコピーによる分析はそのポリマーが約95%アイソタクチックであることを示した。

実施例 40

この実施例では、40gN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素および17g1-ビス（シクロベンタジエニル）ジルコナ-3-ジメチルシラシクロブタンをゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の10mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒がつくられた。エチレンをその溶液を30秒間通すと、その溶液は熱くなり、ポリマーが沈殿した。フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを過

ジルコニウム（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）および85gトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素をゴム薄膜でキャップしたびん中の50mlトルエンに懸濁することによって活性エチレン重合触媒をつくった。エチレンを導入すると、溶液は直ちにあたたかくなり、ポリマーが沈殿した。5分後、そのびんを開け、内容物をエタノールで希釈した。生成したポリマーを過別し、エタノールで洗い、乾かした。分離したポリマーの収量は1.06gであった。

実施例 44

この実施例では、20g1-ビス（シクロベンタジエニル）ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタンおよび39gN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素をゴム薄膜でキャップした丸底フラスコ中の20mlトルエン中で反応させることによって、エチレンを重合した。エチレンをその溶液を通すと、溶液があたたかくなって、ポリマーが沈殿した。1分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。ポリマーを過過し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.263gであった。

実施例 45

この実施例では、21gビス（シクロベンタジエニル）ハフニウム（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）および41gトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）硝素をゴム薄膜でキャップしたびん中

手 続 補 正 書

昭和63年12月1日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

国際出願番号 PCT/US88/00223

2 発明の名称

触媒、これら触媒の製法、およびこれら触媒の使用法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

相互永田ビルディング8階 電話 581-9371

氏 名 (7101) 弁理士 山崎行造

同 所

氏 名 (8821) 弁理士 生田哲郎

同 所

氏 名 (7603) 弁理士 木村博

同 所

氏 名 (9444) 弁理士 竹中俊子

同 所

5 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6 補正の対象

タイプ印刷により添付した明細書及び請求の範囲の翻訳文。

7 補正の内容

別紙のとおり



照合済

国際調査報告

US EB00223
SA 25647

This annex lists the parent family members relating to the parent document cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as recorded at the European Patent Office (EPO) file 17790/88. The European Patent Office is in no way liable for errors particularly where no errors are merely given for the purpose of information.

Parent document cited in search report	Publication date	Parent family members	Publication date
EP-A- 0200351	05-11-86	JP-A- 61221207 01-10-85 US-A- 4704451 03-11-87 JP-A- 62121710 03-06-87	
US-A- 3231593		None	

国際調査報告 International Application No. PCT/US 88/00223			
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER in patent classification scheme (see Annex I)			
According to International Patent Classification (IPC) or to later Revision Classification and IPC			
IPC ⁴ : C 08 F 4/64; C 08 F 4/76; C 08 F 10/00; C 07 F 17/00			
II. PRIOR SEARCHES			
Minimum Documentation Searcher ¹			
Classification Scheme ¹ Classification System ¹			
IPC ⁴	C 08 F; C 07 F		
Documentation Searched under Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Prior Search ²			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ³			
Current ⁴ Change in Document ⁵ Not Considered, more information of the relevant document ⁶ Received in Class No. 10			
A	Journal of the American Chemical Society, Chemical Communications, 1986, M. Bochmann et al.: "Synthesis and insertion reactions of cationic alkylbis(cyclopentadienyl)titanium complexes", pages 1610-1611 see the whole document cited in the application	1	
A	EP, A, 0200351 (MITSUI PETROCHEM.) 5 November 1986 see the whole document cited in the application	1	
A	US, A, 3231593 (W. HARNER et al.) 25 January 1986 see claims; column 5, line 71 - column 6, line 7; examples	1	

¹ Second component of class documents: ² A ⁷ document containing the general state of the art which is not intended to be taken into account in the prior search. ³ A ⁸ document published after the international filing date but before the priority date of the application. ⁴ A ⁹ document which has been derived or drawn from the application or is related to the international filing date of the application. ⁵ A ¹⁰ document returning to an earlier document, one addition or other change. ⁶ A ¹¹ document which has been derived from the international filing date but later than the priority date of the application. ⁷ A ¹² document member of the same patent family.			
IV. CERTIFICATION			Date of Filing of this International Search Report
Date of the Author's Confirmation of the International Search 15th April 1988		- 2 JUN 1988	
International Searching Authority		European Patent Office	
EUROPEAN PATENT OFFICE		E.G.C. VAN DER MOTTEN	

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/83